

SINTESA NANOFIBER TITANIUM DIOKSIDA (TiO₂) ANATASE MENGGUNAKAN METODE *ELECTROSPINNING*

Hendri Widiyandari^{1,*} dan Agus Purwanto²⁾

¹⁾Jurusan Fisika, Fakultas Sains dan Matematika Universitas Diponegoro
Jl. Prof. H. Soedarto SH, Semarang, Jawa Tengah 50275, Indonesia

²⁾Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sebelas Maret
Jl. Ir. Sutami 36 A, Surakarta, Jawa Tengah 57126, Indonesia.

*Penulis korespondensi : h.widiyandari@undip.ac.id

Abstract

SYNTHESIS OF ANATASE TITANIUM DIOXIDE (TiO₂) NANOFIBER BY ELECTROSPINNING METHOD. *This research reported the synthesis of nanofiber anatase titanium dioxide (TiO₂) using electrospinning. To produce nanofiber, the precursor solution was passed through a capillary of syringes given a positive DC voltage of 13 kV and then as-prepared nanofiber annealed at temperature of 500 °C for 1 hour. The annealed samples were then analyzed using a scanning electron microscope (SEM) and x-ray diffractometer (XRD). In this study, the effect of changes in the flow rate of the precursor solution and the weight of raw material of titanium tetraisopropoxide (TTIP) to the crystallinity and morphology of the sample were systematically investigated. This research resulted that the TiO₂ nanofiber have a mixed phase between anatase and rutile. The amount of rutile TiO₂ could be reduced by increasing the flow rate of precursor solution. The optimum flow rate to obtain the pure anatase TiO₂ was adjusted at 2.0 mL/h. In addition. TTIP weight affected the morphology of nanofiber which by increasing the amount of TTIP resulted morphological change to become more dense and uniform in shape and size.*

Keywords: anatase; electrospinning; nanofiber; rutile; titania

Abstrak

Pada penelitian ini telah berhasil dibuat nanofiber titanium dioksida (TiO₂) anatase dengan menggunakan metode electrospinning. Nanofiber TiO₂ dihasilkan dengan cara melewati larutan prekursor pada jarum suntik yang diberi tegangan DC positif 13 kV pada ujungnya. Fiber hasil spinning kemudian dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 1 jam. Sampel yang telah dikalsinasi kemudian dianalisis menggunakan scanning electron microscope (SEM) dan x-ray diffractometer (XRD). Pada penelitian ini pengaruh dari perubahan laju aliran larutan prekursor dan berat material baku titanium tetraisopropoxide (TTIP) terhadap sifat kristal dan morfologi sampel dikaji secara sistematis. Dari penelitian ini diperoleh bahwa TiO₂ yang dihasilkan memiliki fase campuran antara anatase dan rutile, namun dengan menaikkan laju aliran prekursor mampu menurunkan jumlah fase rutilenya sehingga pada laju aliran 2,0 mL/h diperoleh nanofiber TiO₂ dengan fase anatase murni. Berat TTIP sangat mempengaruhi morfologi nanofiber yang diperoleh dimana dengan menaikkan jumlah TTIP morfologi fiber mengalami perubahan menjadi lebih padat (dense) dan lebih seragam baik bentuk dan ukurannya.

Kata kunci: anatase; electrospinning; nanofiber; rutile; titania

How to Cite This Article: Widiyandari, H. dan Purwanto, A., (2015), Sintesa Nanofiber Titanium Dioksida (TiO₂) Anatase Menggunakan Metode Electrospinning, Reaktor, 15(4), 248-252, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.15.4.248-252>

PENDAHULUAN

Titanium dioksida (TiO₂) adalah material semikonduktor dengan celah pita energi yang cukup lebar (3,2 eV) sehingga banyak diaplikasikan sebagai

bahan fotokatalis untuk degradasi senyawa organik, material antimikrobia, katalis pada produksi hydrogen, sebagai fotoanoda pada DSSC bahkan juga sebagai material cat dan kosmetik. Rekrayasa material

menjadi berstruktur berdimensi nol (0-D) seperti nanopartikel dan berdimensi satu (1-D) terbukti mampu memperbaiki sifat material TiO_2 dan meningkatkan unjuk kerja alat saat TiO_2 digunakan untuk aplikasi pada bidang-bidang yang telah disebutkan.

Penelitian mengenai rekayasa material TiO_2 berdimensi satu (1-D *nanostructure*) seperti nano-rod, nanowire dan nanofiber, akhir-akhir ini mendapatkan banyak perhatian. Dengan morfologi yang berbeda dan *specific surface area* yang lebih besar menjadikan TiO_2 nanofiber lebih berpotensi untuk diaplikasikan sebagai filter (Ramasundaram dkk., 2013), fotokatalis (Chuangchote dkk., 2009), membrane fotooksidasi (Modesti dkk., 2014), sensor gas dan sensor kelembaban (Li dkk., 2008; Moon dkk., 2010) serta sel surya (Song dkk., 2004). Penggunaan nanofiber TiO_2 untuk aplikasi filtrasi memberikan dua keuntungan sekaligus yaitu sebagai filter dengan kemampuan sebagai material fotokatalis. Beberapa metode yang telah dilaporkan bisa digunakan untuk produksi TiO_2 berstruktur 1-D adalah anodisasi Ti foil didalam elektrolit (Xia dkk., 2009), hidrotermal (Camposeco dkk., 2014; Yuan dan Su, 2004) dan sol-gel (Lin dkk., 2003). Metode *electrospinning* adalah metode baru yang lebih sederhana untuk membuat material berstruktur 1-D seperti nanofiber. Sifat material yang dihasilkan dengan menggunakan metode ini sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti parameter larutan polimer dan kondisi proses seperti tegangan, jenis kolektor, jarak jarum-kolektor, laju aliran larutan polimer dan temperatur. Pada penelitian ini dilaporkan pengaruh perubahan parameter proses seperti laju aliran larutan precursor dan berat TTIP sebagai bahan baku TiO_2 terhadap sifat kristinitas dan morfologi nanofiber yang diperoleh.

METODE PENELITIAN

Material

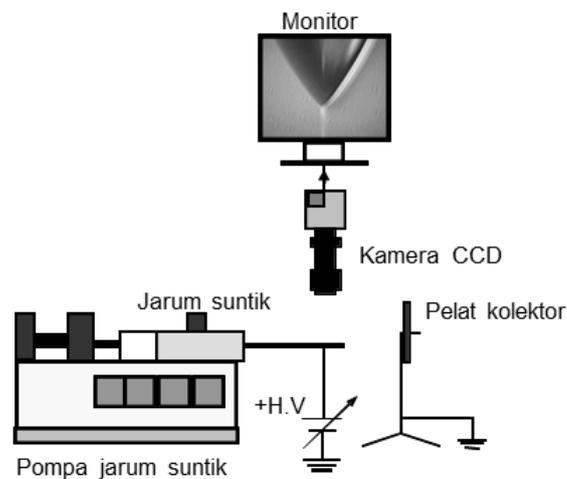
Material yang digunakan dalam penelitian ini adalah *titanium tetraisopropoxide* (TTIP, Aldrich USA), *acetic acid* (Merck, Jerman), Polyvinilpyrrolidone (PVP, berat molekul 360.000, Fluka Sigma Aldrich, USA), etanol dengan kemurnian 99,98% (Merck, Jerman) dan *dimethylformamide* (DMF, Merck, USA).

Preparasi Nanofiber TiO_2

Sintesa nanofiber TiO_2 dilakukan dengan menggunakan metode *electrospinning*. Gambar 1 menunjukkan skema sistem peralatan *electrospinning*. Secara keseluruhan peralatan *electrospinning* terdiri power supply tegangan tinggi DC positif, pompa infus dan alat suntik dengan jarum berukuran diameter dalam 200 μm serta pelat pengumpul. Larutan precursor adalah larutan yang terdiri dari campuran larutan A dan larutan B dengan rasio jumlah yang divariasikan. Larutan A terdiri dari TTIP, acetic acid 2 g dan ethanol 2 g. Jumlah TTIP bervariasi dari 0,5 g

hingga 2,0 g. Sedangkan larutan B terdiri dari 2 g PVP, 4 g DMF dan 4 g etanol yang diaduk pada suhu ruang selama 15 menit sehingga diperoleh larutan yang berwarna bening.

Untuk mendapatkan nanofiber TiO_2 , larutan *precursor* dialirkan melalui jarum suntik dimana pada jarum suntik dihubungkan dengan tegangan tinggi DC (*direct current*) positif 13 kV. Tegangan tinggi ini berfungsi untuk memuat larutan precursor (polimer), saat muatan dalam larutan mencapai nilai kritis tertentu menyebabkan pancaran (*jet*) pada ujung jarum sehingga terbentuk *Taylor cone jet*. *Electrospun jet* mengalami pemanjangan (*elongation*) menuju potensial yang lebih rendah yang umumnya berupa elektroda yang ditanahkan (*grounded electrode*) yang sekaligus sebagai *collector* dari nanofiber yang terbentuk. Parameter jarak antara ujung jarum dengan pelat pengumpul dan durasi *spinning* diatur tetap untuk semua sampel yaitu 15 cm dan 45 menit. Laju aliran larutan *precursor* divariasikan (0,5; 1,0; 1,5 dan 2,0) mL/jam. Pada penelitian ini parameter proses yang diubah adalah laju aliran precursor dan berat dari TTIP didalam larutan. Tahap selanjutnya adalah proses kalsinasi terhadap sampel yang telah dielectrospinning. Proses kalsinasi dilakukan didalam tungku pemanas kotak (*box furnace*) pada suhu 500°C selama 1 jam.



Gambar 1. Skema sistem peralatan *electrospinning*

Karakterisasi Material

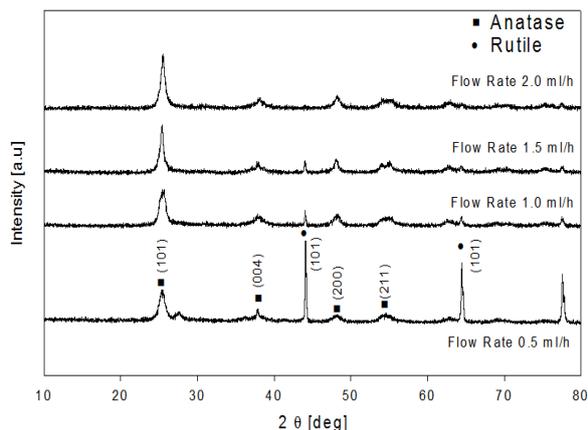
Sampel yang telah melalui tahapan kalsinasi kemudian dikarakterisasi dengan *x-ray diffractometer* (XRD, D2 Phaser, Bruker, Jerman) menggunakan sumber dari Cu $\text{K}\alpha$ dengan panjang gelombang, $\lambda=1,5406\text{\AA}$ pada tegangan 20 kV dan *scanning electron microscopy* (SEM, Hitachi SU 1510, Japan) masing-masing untuk menganalisa sifat kristal dan morfologi sampel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Laju Aliran Larutan Prekursor

Gambar 2 merupakan pola XRD dari nanofiber TiO_2 dengan variasi laju aliran larutan prekursor 0,5; 1,0; 1,5 dan 2,0 mL/jam dengan berat TTIP sebanyak

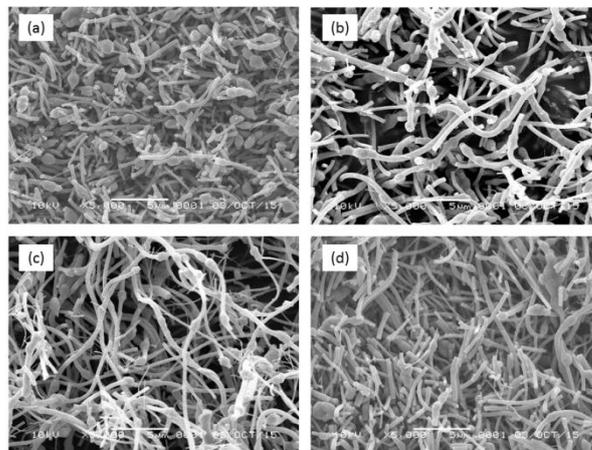
2,0 g. Dari hasil ini nampak nanofiber TiO₂ yang dihasilkan berstruktur kristalin dan bersesuaian dengan data base XRD JCPDS No. 21-1272 untuk TiO₂ anatase dan JCPDS No. 88-1175 untuk TiO₂ rutile. Struktur kristal nanofiber TiO₂ yang diperoleh memiliki fase kristal campuran antara anatase dan rutile pada laju aliran rendah dan menjadi anatase murni pada laju aliran yang lebih besar. Pada laju aliran larutan 2,0 mL/h diperoleh TiO₂ dengan fase kristalin anatase murni. Fase kristalin TiO₂ rutile memiliki struktur kristal tetragonal pemusatan ruang (*body centered tetragonal*) dengan parameter kisi sel $a=b=0,4584$ nm dan $c=0,2953$ nm pada *space group* P4₂/mnm sedangkan TiO₂ anatase memiliki struktur kristal tetragonal dengan parameter kisi sel $a=b=0,3784$ nm dan $c=0,9514$ nm pada *space group* I4₁/amd. Peningkatan intensitas pada $2\theta = 25,36^\circ$ memberikan indikasi bahwa pertumbuhan dan densitas pada orientasi (101) anatase meningkat dengan menaikkan laju aliran larutan precursor hingga 2,0 mL/h. Sebaliknya reduksi intensitas pada $2\theta = 44,10^\circ$ mengindikasikan semakin berkurangnya pertumbuhan fase rutile TiO₂ pada orientasi (101) demikian juga pada dua puncak rutile yang lainnya.



Gambar 2. Pola XRD nanofiber TiO₂ dengan variasi laju aliran 0,5; 1,0; 1,5 dan 2,0 ml/jam, pada berat TTIP 2g.

Gambar 3 menunjukkan citra SEM nanofiber TiO₂ dengan laju aliran precursor yang berbeda-beda (0,5 ; 1,0 ; 1,5; dan 2,0) mL/h. Secara umum ukuran fiber yang dihasilkan tidak terlalu dipengaruhi oleh laju aliran, namun laju aliran cukup mempengaruhi morfologi fiber yang dihasilkan. Pada laju aliran rendah masih dijumpai munculnya butiran-butiran pada fiber yang dikenal sebagai *beaded fiber*, namun dengan menambah laju aliran larutan precursor menunjukkan morfologi fiber yang semakin seragam/uniform dan jumlah butiran pada fiber juga makin berkurang dengan ukuran fiber berkisar 400-500 nm. Munculnya butiran pada fiber dimungkinkan pada laju aliran rendah, pancaran (*jet*) dari larutan precursor masih kurang stabil. Ketidakstabilan jet dikarenakan gaya elektrostatis tidak cukup mampu untuk mengimbangi gaya gravitasi dan tegangan muka

(*surface tension*) di ujung pipa kapiler atau ujung jarum suntik.

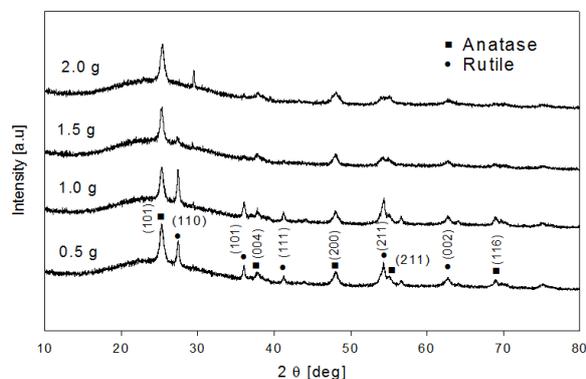


Gambar 3. Citra SEM nanofiber TiO₂ yang disintesa dengan parameter laju aliran precursor yang berbeda-beda, (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 1,5 dan (d) 2,0 ml/jam pada ttip 2,0 g

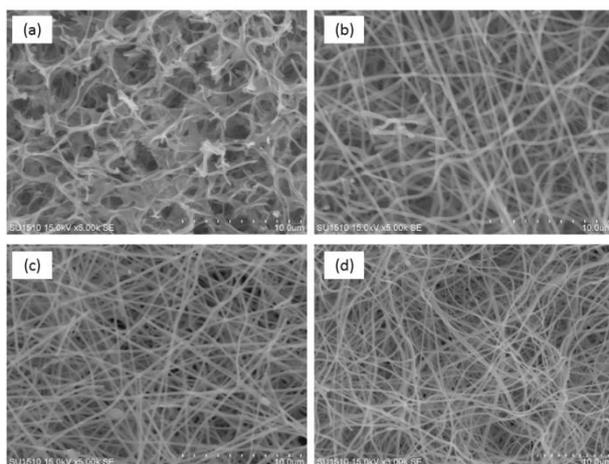
Pengaruh Berat TTIP yang Dicampurkan

Pola XRD nanofiber TiO₂ yang disintesa pada berbagai jumlah TTIP yang dicampurkan ditunjukkan pada Gambar 4. Pada hasil ini laju aliran larutan precursor dibuat sama pada 2,0 mL/h. Secara umum banyaknya TTIP yang dicampurkan cukup mempengaruhi kristalinitas nanofiber TiO₂. Struktur kristal nanofiber TiO₂ memiliki fase campuran antara anatase dan rutile. Rasio fase anatase dan rutile dipengaruhi juga oleh jumlah TTIP yang dicampurkan. Puncak-puncak difraksi yang menunjukkan orientasi milik fasa rutile pada $2\theta = 27,5^\circ$; $44,1^\circ$ dan $55,0^\circ$ semakin berkurang dengan menambah jumlah TTIP kedalam larutan precursor. Hal ini bersesuaian dengan hasil yang ditunjukkan sebelumnya bahwa pada jumlah TTIP 2,0 g dan laju aliran 2 mL/h memberikan hasil struktur kristal nanofiber TiO₂ adalah murni anatase. Reduksi fase rutile saat jumlah TTIP yang dicampurkan dinaikkan dimungkinkan karena proses kristalisasi fase rutile berjalan lebih lambat, sebaliknya saat konsentrasi TTIP rendah proses kristalisasi fase rutile berjalan lebih cepat pada temperatur kalsinasi yang tetap, dimana pada penelitian ini adalah 500°C. Dari penelitian sebelumnya dilaporkan bahwa TiO₂ fiber dengan fase murni rutile (100% rutile) akan muncul saat temperature kalsinasi cukup tinggi (~600°C) (Liu dkk., 2016). Hasil ini didukung oleh hasil yang ditunjukkan dari analisa SEM. Morfologi nanofiber TiO₂ yang di-spin menggunakan TTIP dengan jumlah kecil atau konsentrasi kecil masih belum menjadi bentuk fiber yang kontinyu (Gambar 5a). Dengan menambah jumlah TTIP semakin diperoleh nanofiber dengan morfologi yang lebih padat (*dense*) dan ukuran yang lebih seragam (Gambar 5 (b-d)). Dari hasil pengamatan langsung juga terlihat bahwa nanofiber yang di-spin menggunakan TTIP rendah akan lebih

tipis dan setelah mengalami proses kalsinasi mengalami penyusutan yang sangat signifikan. Sedangkan saat jumlah TTIP dinaikkan, fiber yang dihasilkan memiliki ukuran diameter yang lebih besar dan setelah proses kalsinasi penyusutan yang dialami tidak signifikan dibandingkan dengan konsentrasi TTIP yang rendah.



Gambar 4. Pola XRD nanofiber TiO₂ dengan variasi berat TTIP masing-masing 0,5; 1,0; 1,5 dan 2,0 g



Gambar 5. Citra SEM nanofiber TiO₂ pada variasi jumlah berat TTIP yang dicampurkan dalam larutan prekursor, a) 0,5; b) 1,0; c) 1,5 dan d) 2,0 g.

KESIMPULAN

Sebagai kesimpulan dari penelitian ini adalah bahwa metode *electrospinning* sangat efektif untuk menghasilkan nanofiber TiO₂. Parameter proses seperti laju aliran precursor dan berat TTIP menentukan sifat dan karakteristik nanofiber TiO₂ yang diperoleh. Dari penelitian ini diperoleh bahwa TiO₂ yang dihasilkan memiliki fase campuran antara anatase dan rutile, namun dengan menaikkan laju aliran precursor mampu menurunkan jumlah fase rutilenya sehingga pada laju aliran 2,0 mL/h diperoleh nanofiber TiO₂ dengan fase anatase murni. Berat TTIP sangat mempengaruhi morfologi nanofiber yang diperoleh, dengan menaikkan jumlah TTIP morfologi fiber mengalami perubahan menjadi lebih padat (*dense*) dan lebih seragam baik bentuk dan ukurannya.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dibiayai oleh Kementerian Riset dan Teknologi melalui Hibah penelitian Riset SINAS dengan No. Kontrak 289.4/UN7.5.1/PG/2015. Peneliti (HW, AG) mengucapkan terimakasih kepada Iqbal Firdaus dan Laode Yusni Malik atas perannya dalam pengambilan data penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Camposeco, R., Castillo, S., Mejia-Centeno, I., Navarrete, J., and Gómez, R., (2014), Effect of the Ti/Na molar ratio on the acidity and the structure of TiO₂ nanostructures: nanotubes, nanofibers and nanowires, *Mater Charact*, 90, pp. 113-120.
- Chuangchote, S., Jitputti, J., Sagawa, T., and Yoshikawa, S., (2009), Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun TiO₂ nanofibers, *ACS Appl Mater Interfaces*, 1, pp. 1140-1143.
- Li, Z., Zhang, H., Zheng, W., Wang, W., Huang, H., Wang, C., MacDiarmid, A.G., and Wei, Y., (2008), Highly sensitive and stable humidity nanosensors based on LiCl doped TiO₂ electrospun nanofibers, *J Am Chem Soc*, 130, pp. 5036-5037.
- Lin, Y., Wu, G.S., Yuan, X.Y., Xie, T., and Zhang, L.D., (2003), Fabrication and optical properties of TiO₂ nanowire arrays made by sol-gel electrophoresis deposition into anodic alumina membranes, *J Phys Condens Mat*, 15, pp. 2917-2922.
- Liu, J., Danielle, L., McCaryhy, Michael, J.C., Emily, A.O., Jared, B., DeCoste, Kenneth, H.S., Linyue, T., Steven, M.B., and William E.B., (2016), Photocatalytic activity of TiO₂ polycrystalline sub-micron fibers with variable rutile fraction, *Appl Catal B-Environ*, 187, pp. 154-162.
- Moon J., Park J.A., Lee S.J., Zyung T., Kim I.D., (2010), Pd-doped TiO₂ nanofiber networks for gas sensor applications, *Sensors Actuat B-Chem*. 149, pp. 301-305.
- Modesti, M., Roso, M., Boaretti, C., Besco, S., Hrelja, D., Sgarbossa, P., Lorenzetti, A., (2014), Preparation of smart nano-engineered electrospun membranes for methanol gas-phase photooxidation, *Appl Catal B-Environ*, 144, pp. 216-222.
- Ramasundaram, S., Yoo, H.N., Song, K.G., Lee, J., Choi, K.J., and Hong, S.W., (2013), Titanium dioxide nanofibers integrated stainless steel filter for photocatalytic degradation of pharmaceutical compounds, *J Hazard Mater*, 258-259, pp. 124-132.
- Song, M.Y., Kim, D.K., Ihn, K.J., Jo, S.M., Kim, D.Y., (2004), Electrospun TiO₂ electrodes for dye sensitized solar cells, *Nanotechnology* 15, pp. 1861-1865

Xia, M., Zhang, Q., Li, H., Dai, G., Yu, H., Wang, T., Zou, B., and Wang, Y., (2009), The large-scale synthesis of one-dimensional TiO₂ nanostructures using palladium as catalyst at low temperature, *Nanotechnology*, 20, pp. 055605

Yuan, Z.Y. and Su, B.L., (2004), Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires, *Colloid Surface A.*, 241, pp.173-183.